



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b>  <b>A61K 7/09, C07C 323/52</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 93/01791</b>  <b>(43) Date de publication internationale: 4 février 1993 (04.02.93)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR92/00728 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 23 juillet 1992 (23.07.92)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 91/09280 23 juillet 1991 (23.07.91) FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> JUNINO, Alex [FR/FR]; 162, avenue Vauban, F-93190 Livry-Gargan (FR). MALLE, Gérard [FR/FR]; 18, grande-rue, F-77580 Villiers-sur-Morin (FR). VAYSSIE, Charles [FR/FR]; 28, chemin de Savigny, F-93420 Villepinte (FR).		<b>(74) Mandataire:</b> STALLA-BOURDILLON, Bernard; Cabinet Nony & Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).  <b>(81) Etats désignés:</b> CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> AZEOTROPIC BLEND OF PROPYL 2-HYDROXY THIOGLYCOLATE AND ETHYL 1-METHYL 2-HYDROXY THIOGLYCOLATE, PROCESS FOR ITS PREPARATION AND USE THEREOF IN A PROCESS FOR ACHIEVING A PERMANENT CHANGE IN HAIR WAVINESS  <b>(54) Titre:</b> MELANGE AZEOTROPE DE THIOGLYCOLATE D'HYDROXY-2 PROPYLE ET DE THIOGLYCOLATE D'HYDROXY-2 METHYL-1 ETHYLE, SON PROCEDE D'OBTENTION ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE DE DEFORMATION PERMANENTE DES CHEVEUX  <b>(57) Abstract</b>  Azeotropic blend of thioglycolic acid 1,2-propanediol esters consisting of two thirds propyl 2-hydroxy thioglycolate of the formula (I): HS-CH <sub>2</sub> -COO-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub> , and one third ethyl 1-methyl 2-hydroxy thioglycolate of the formula (II): HS-CH <sub>2</sub> -COO-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> OH. Cosmetic use for achieving a permanent change in hair waviness.  <b>(57) Abrégé</b>  Mélange azeotrope d'esters de propanediol-1,2 de l'acide thioglycolique caractérisé par le fait qu'il est constitué de 2/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle de formule (I): HS-CH <sub>2</sub> -COO-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub> et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle de formule (II): HS-CH <sub>2</sub> -COO-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> OH. Utilisation en cosmétique pour la déformation permanente des cheveux.		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	MI	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brazil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				

Mélange azéotrope de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle et de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle, son procédé d'obtention et son utilisation dans un procédé de déformation permanente des cheveux.

La présente invention a pour objet un mélange azéotrope d'esters de propanediol-1,2 de l'acide thioglycolique, son procédé d'obtention et son utilisation, en tant qu'agent réducteur, dans un procédé de déformation permanente des cheveux.

La technique classique pour réaliser une déformation permanente des cheveux consiste, dans un premier temps, à réaliser l'ouverture des liaisons disulfures de la kératine (cystine) à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur (étape de réduction), puis, après avoir de préférence rincé la chevelure, à reconstituer dans un second temps, lesdites liaisons disulfures en appliquant, sur les cheveux sous tension, une composition oxydante (étape d'oxydation dite aussi de fixation) de façon à donner aux cheveux la forme recherchée. Cette technique permet indifféremment de réaliser soit l'ondulation des cheveux soit leur défrisage ou leur décrêpage.

Les compositions pour réaliser le premier temps d'une opération de permanente se présentent généralement sous forme de lotions, de crèmes, de gels ou de poudres à diluer dans un support liquide, et contiennent, en tant qu'agent réducteur, de préférence un thiol.

Parmi ces derniers, ceux couramment utilisés sont l'acide thioglycolique et l'acide thiolactique ou un mélange de ces acides, ainsi que leurs esters tels que par exemple le monothioglycolate de glycérol, ou de glycol.

Ces agents réducteurs sont particulièrement efficaces pour réduire les liaisons disulfures de la kératine, en particulier l'acide thioglycolique qui est généralement considéré comme le produit de référence en permanente.

On a toutefois constaté que l'acide thioglycolique devait être utilisé en milieu suffisamment basique ( $\text{pH} > 8,5$ ) si l'on voulait obtenir une frisure satisfaisante.

Le monothioglycolate de glycérol permet en partie de remédier à cet inconvénient dans la mesure où l'on peut obtenir une frisure optimum à  $\text{pH} < 8,5$ , de préférence à un  $\text{pH}$  compris entre 6 et 8. Toutefois, dans cette zone de  $\text{pH}$ , la frisure obtenue avec le monothioglycolate de glycérol reste

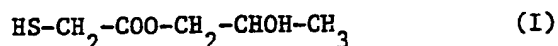
notablement inférieure à celle obtenue avec l'acide thioglycolique notamment sous forme de thioglycolate d'ammonium, à un pH beaucoup plus basique.

Après différentes études, on vient maintenant de constater qu'il était possible de remédier aux inconvénients des agents réducteurs connus en utilisant un mélange azéotrope bien défini de monoesters de propanediol-1,2 de l'acide thioglycolique.

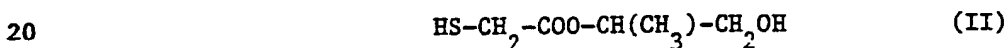
En effet, ce mélange azéotrope permet, à la même concentration molaire, d'obtenir non seulement une frisure supérieure à celle obtenue avec le monothioglycolate de glycérol mais également une frisure pratiquement équivalente à celle obtenue à pH alcalin avec l'acide thioglycolique.

On a par ailleurs constaté que l'état des cheveux traités avec le mélange azéotrope selon l'invention était très satisfaisant sur le plan cosmétique.

La présente invention a donc pour objet, à titre de produit industriel nouveau, un mélange azéotrope d'esters de propanediol-1,2 de l'acide thioglycolique, celui-ci étant constitué de 2/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle de formule :



et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle de formule :



Ces proportions sont indifféremment molaires ou pondérales dans la mesure où ces deux esters (I) et (II) ont la même masse moléculaire.

La présente invention a également pour objet le procédé de préparation du mélange azéotrope tel que défini ci-dessus.

Ce procédé consiste à faire réagir l'acide thioglycolique avec le propanediol-1,2, sans catalyseur, en distillant l'eau formée au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

La réaction est de préférence conduite sous atmosphère inerte en présence d'un excès de propanediol-1,2 afin d'éviter la formation du diester qui présente l'inconvénient majeur d'être insoluble dans l'eau.

En pratique, deux équivalents de propanediol-1,2 se sont avérés suffisants. La température de réaction est généralement comprise entre 80 et 170°C, et de préférence entre 100 et 150°C pour permettre l'élimination par distillation, de l'eau formée, sous pression normale, sans dégradation. On peut également faciliter l'élimination de l'eau par azéotropie, et dans ce cas, on utilise un solvant classique tel que par exemple du toluène ou du xylène ou encore du dichloroéthane.

-3-

Lorsque la réaction est terminée, on procède à une distillation sous pression réduite de façon à obtenir le mélange azéotrope selon l'invention. Le vide est de préférence compris entre 2 et 30 hPa car dans ces conditions, la composition du mélange azéotrope selon l'invention

5 (proportion de 2/3 de (I) pour 1/3 de (II)) reste constante.

La température d'ébullition du mélange azéotrope est fonction du vide appliqué. A titre d'exemple, la température d'ébullition est d'environ 137-143°C sous 26,6 hPa et d'environ 106-115°C sous 5,32 hPa.

Le mélange azéotrope selon l'invention forme également un

10 azéotrope avec le propanediol-1,2, ce qui permet de l'obtenir indifféremment pur ou éventuellement en solution dans le propanediol-1,2.

On doit également noter que de façon tout à fait inattendue et surprenante, la proportion des esters (I) et (II) du mélange azéotrope selon l'invention reste constante c'est-à-dire 2/3 de (I) et 1/3 de (II) quelle

15 que soit la teneur en propanediol-1,2.

Le mélange azéotrope selon l'invention peut également être préparé par transesterification d'un ester de l'acide thioglycolique avec un équivalent de propanediol-1,2, sans catalyseur acide.

Les esters de l'acide thioglycolique particulièrement préférés

20 sont le thioglycolate d'éthyle et le thioglycolate de méthyle. La réaction de transesterification est de préférence conduite sous atmosphère inerte et à une température supérieure au point d'ébullition de l'éthanol ou du méthanol libéré, de façon à faciliter leur élimination sous pression normale.

On peut également utiliser un co-solvant en formant un azéotrope

25 avec le méthanol ou l'éthanol de façon à faciliter leur élimination. Parmi les solvants préférés, on peut citer notamment le dichloro-1,2 éthane, le N,N-diméthyl formamide ou le toluène. Dans la pratique, un équivalent de propanediol-1,2 est suffisant mais on peut bien entendu l'utiliser en excès si l'on souhaite augmenter la vitesse de réaction.

30 Après la fin de la réaction, on procède à une distillation de façon à obtenir le mélange azéotrope selon l'invention dans les proportions de 2/3 de (I) et 1/3 de (II).

La présente invention a également pour objet une composition réductrice pour le premier temps d'une opération de déformation permanente

35 des cheveux contenant, dans un véhicule cosmétique approprié, en tant qu'agent réducteur, le mélange azéotrope selon l'invention.

Dans les compositions selon l'invention, le mélange azéotrope est généralement présent à une concentration comprise entre 2 et 30 % et de préférence entre 5 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition réductrice.

5 Le pH de la composition est de préférence compris entre 4 et 8 et plus particulièrement entre 6 et 8 et est obtenu à l'aide d'un agent alcalin tel que par exemple l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, un carbonate ou bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un hydroxyde alcalin ou à l'aide d'un agent acidifiant tel que par exemple  
10 l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide oxalique, l'acide borique, l'acide citrique ou l'acide phosphorique, ou encore au moyen de tampons tels que par exemple le phosphate mono et dipotassique et le carbonate acide d'ammonium.

La composition réductrice peut également contenir d'autres agents  
15 réducteurs connus tels que par exemple l'acide thioglycolique, le monothioglycolate de glycérol ou de glycol, la cystéamine et ses dérivés acylés  $C_1-C_4$  tels que la N-acétylcystéamine ou la N-propionylcystéamine, la cystéine, la N-acétylcystéine, les N-mercaptoalkylamides de sucres tels que le N-(mercapto-2-éthyl)gluconamide, l'acide  $\beta$ -mercaptopropionique et ses  
20 dérivés, l'acide thiolactique, l'acide thiomalique, la pantéthéine, le thioglycérol, les sulfites et les bisulfites d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, les N-(mercaptoalkyl)- $\omega$ -hydroxyalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 354 835, les N-mono ou N,N-dialkylmercapto  
4-butyrarnides décrits dans la demande de brevet EP 368 763, et les  
25 aminomercaptoalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 403 267.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition réductrice contient également un agent tensio-actif de type non ionique, anionique, cationique ou amphotère et parmi ceux-ci on peut citer les alkylsulfates, les alkylbenzènesulfates, les alkyléthersulfates, les alkylsulfonates, les  
30 sels d'ammonium quaternaire, les alkylbétaines, les alkylphénols oxyéthylénés, les alcanolamides d'acides gras, les esters d'acides gras oxyéthylénés ainsi que d'autres agents tensio-actifs non ioniques du type hydroxypropyléther.

Lorsque la composition réductrice contient au moins un agent  
35 tensio-actif, celui-ci est généralement présent à une concentration maximale de 30% en poids, mais de préférence comprise entre 0,5 et 10% par rapport au poids total de la composition réductrice.

Dans le but d'améliorer les propriétés cosmétiques des cheveux ou encore d'en atténuer ou d'éviter leur dégradation, la composition réductrice peut également contenir un agent traitant de nature cationique, anionique, non ionique ou amphotère.

5            Parmi les agents traitants particulièrement préférés, on peut notamment citer ceux décrits dans les brevets français n° 2.598.613, et n° 2.470.596. On peut également utiliser comme agents traitants des silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques et leurs mélanges, les polydiméthylsiloxanes, les polyorganosiloxanes quaternisés tels que ceux  
10    décrits dans la demande de brevet français n° 2.535.730, les polyorgano-siloxanes à groupements aminoalkyles modifiés par des groupements alkoxycarbonylalkyles tels que ceux décrits dans le brevet US n° 4.749.732, des polyorganosiloxanes tels que le copolymère polydiméthylsiloxane-polyoxyalkyle du type Diméthicone Copolyol, un polydiméthylsiloxane à  
15    groupements terminaux stéaroxy (stéaroxydiméthicone), un copolymère polydiméthylsiloxane-dialkylammonium acétate ou un copolymère polydiméthyl-siloxane polyalkylbétaine décrits dans le brevet Britannique n° 2.197.352, des polysiloxanes organo modifiés par des groupements mercapto ou mercaptoalkyles tels que ceux décrits dans le brevet Français n° 1.530.369  
20    et dans la demande de brevet européen n° 295.780, ainsi que des silanes tels que le stéaroxytriméthylsilane.

La composition réductrice peut également contenir d'autres ingrédients traitants tels que des aminoacides basiques (tels que la lysine, l'arginine) ou acides (tels que l'acide glutamique, l'acide aspartique), des  
25    peptides et leurs dérivés, des hydrolysats de protéines, des cires, des agents de gonflement et de pénétration ou permettant de renforcer l'efficacité du réducteur tels que le mélange  $\text{SiO}_2$ /PDMS (polydiméthylsiloxane), le diméthylisosorbitol, l'urée et ses dérivés, la pyrrolidone, les N-alkyl-pyrrolidones, la thiamorpholinone, les alkyléthers  
30    d'alkylèneglycol ou de dialkylèneglycol tels que par exemple le monométhyléther de propylèneglycol, le monométhyléther de dipropylèneglycol, le monoéthyléther de l'éthylèneglycol et le monoéthyléther du diéthylèneglycol, des alcanediols en  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  tels que par exemple le propanediol-1,2 et le butanediol-1,2, l'imidazolidinone-2 ainsi que d'autres  
35    composés tels que des alcools gras, des dérivés de la lanoline, des ingrédients actifs tels que l'acide panthothénique, des agents antichutes, des agents antipelliculaires, des épaississants, des agents de suspension,

-6-

des agents séquestrants, des agents opacifiants, des colorants, des filtres solaires ainsi que des parfums et conservateurs.

La composition réductrice selon l'invention se présente essentiellement sous forme aqueuse notamment sous la forme d'une lotion  
5 épaissie ou non, d'une crème ou d'un gel.

La composition réductrice selon l'invention peut être également du type exothermique, c'est-à-dire provoquant un certain échauffement lors de l'application sur les cheveux, ce qui apporte un agrément à la personne qui subit le premier temps de la permanente ou du défrisage.

10 La composition réductrice selon l'invention peut également contenir un solvant tel que par exemple de l'éthanol, du propanol, ou de l'isopropanol ou encore du glycérol à une concentration maximale de 20% par rapport au poids total de la composition.

Le mélange azéotrope selon l'invention n'étant pas très stable en  
15 milieu aqueux, il est préférable de réaliser la composition au moment de l'emploi par mélange des différents ingrédients.

De façon à pouvoir réaliser la composition réductrice, les ingrédients se présentent donc conditionnés en plusieurs parties, le mélange azéotrope étant toujours en milieu anhydre.

20 L'agent régulateur de pH est généralement présent dans la partie contenant le milieu aqueux.

Les adjuvants cosmétiques peuvent être présents soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase anhydre à condition bien entendu que le mélange azéotrope reste en milieu totalement anhydre et que les composés soient  
25 compatibles entre eux.

Le véhicule des compositions selon l'invention est de préférence de l'eau ou une solution hydroalcoolique d'un alcool inférieur tel que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

Lorsque les compositions sont destinées à une opération de  
30 défrisage ou de décrêpage des cheveux, la composition réductrice est de préférence sous forme d'une crème de façon à maintenir les cheveux aussi raides que possible. On réalise ces crèmes sous forme d'émulsions "lourdes", par exemple à base de stéarate de glycéryle, de stéarate de glycol, de cires auto-émulsionnables, d'alcools gras, etc...

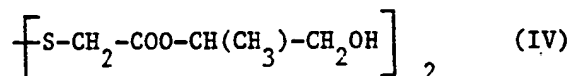
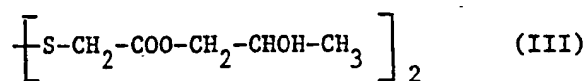
35 On peut également utiliser des liquides ou des gels contenant des agents épaississants tels que des polymères ou des copolymères



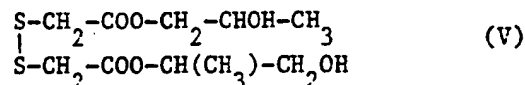
carboxyvinyliques qui "collent" les cheveux et les maintiennent dans la position lisse pendant le temps de pose.

Les compositions selon l'invention peuvent être également sous forme dite "auto-neutralisante" ou encore "auto-régulée" et dans ce cas, le mélange azéotrope selon l'invention est associé à au moins un disulfure soit connu pour son utilisation dans une composition réductrice pour permanente auto-neutralisante soit dérivant du mélange azéotrope selon l'invention et correspondant donc aux trois composés suivants de formule (III), (IV) et (V) :

10



15



20

Parmi les disulfures connus, on peut notamment mentionner l'acide dithioglycolique, le dithioglycérol, la N,N'-diacétyl-cystamine, la cystine, la pantéthine, les disulfures des N-(mercaptoalkyl)-hydroxyalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 354 835, les disulfures des N-mono ou N,N-dialkylmercapto 4-butyramides décrits dans la demande de brevet EP 368 763 et les disulfures des aminomercaptoalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 403 267.

25

Dans les compositions auto-neutralisantes, le disulfure est généralement présent en un rapport molaire de 0,5 à 2,5 et de préférence de 1 à 2 par rapport au mélange azéotrope des composés (I) et (II).

30

Les disulfures de formule (III), (IV) et (V) sont obtenus par oxydation du mélange azéotrope des composés (I) et (II), soit à l'air, soit en utilisant des oxydants connus comme par exemple l'eau oxygénée en présence éventuellement de sels métalliques tels que par exemple les sels ferreux.

35

La présente invention a également pour objet un procédé de déformation permanente des cheveux consistant, dans une première étape, à réduire les liaisons disulfures de la kératine par application, pendant environ 5 à 60 minutes, d'une composition réductrice telle que définie ci-dessus puis dans une seconde étape à reformer lesdites liaisons par

application d'une composition oxydante ou éventuellement en laissant agir l'oxygène de l'air.

La présente invention a également pour objet un procédé d'ondulation des cheveux dans lequel on applique une composition réductrice  
5 telle que définie ci-dessus sur des cheveux mouillés préalablement roulés sur des rouleaux ayant de 4 à 20 mm de diamètre, la composition pouvant éventuellement être appliquée au fur et à mesure de l'enroulage des cheveux; on laisse ensuite agir la composition réductrice pendant un temps de 5 à 60 min. de préférence de 5 à 30 min. à une température pouvant être comprise  
10 entre 20 et 55°C, puis on rince ensuite abondamment et après quoi on applique sur les cheveux enroulés une composition oxydante, permettant de reformer les liaisons disulfures de la kératine, pendant un temps de pose de 2 à 10 minutes. Après avoir enlevé les rouleaux, on rince abondamment la chevelure.

15 La composition d'oxydation ou oxydante est du type couramment utilisé et contient comme agent oxydant de l'eau oxygénée, un bromate alcalin, un persel, un polythionate ou un mélange de bromate alcalin et de persel.

La concentration en eau oxygénée peut varier de 1 à 20 volumes et  
20 de préférence de 1 à 10, la concentration en bromate alcalin de 2 à 12 % et celle en persel de 0,1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition oxydante. Le pH de la composition oxydante est généralement compris entre 2 et 8 mais de préférence entre 3 et 6. L'eau oxygénée peut être stabilisée par exemple par la phénacétine, l'acétanilide, les  
25 phosphates mono ou trisodiques ou par le sulfate d'hydroxy-8 quinoléine. L'oxydation peut être immédiate ou différée.

La présente invention a également pour objet un procédé de défrisage ou de décrêpage des cheveux dans lequel on applique sur les cheveux une composition réductrice selon l'invention, puis on soumet les  
30 cheveux à une déformation mécanique permettant de les fixer dans leur nouvelle forme, par une opération de lissage des cheveux avec un peigne à large dents, avec le dos d'un peigne ou à la main. Après un temps de pose de 5 à 60 min., en particulier de 5 à 30 min., on procède alors à un nouveau lissage puis on rince soigneusement et on applique la composition oxydante  
35 ou fixatrice que l'on laisse agir pendant un temps de 2 à 10 min. environ puis on rince abondamment les cheveux.

-9-

On va maintenant donner à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif des exemples de préparation du mélange azéotrope selon l'invention ainsi que des exemples de compositions réductrices selon l'invention et leur utilisation dans un procédé de déformation permanente des cheveux.

#### EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1 : Préparation du mélange azéotrope constitué de 2/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle (I) et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle (II) par esterification directe.

##### a) Sans co-solvant

On chauffe 7 heures à 140-150°C, sous atmosphère d'argon, un mélange de 456,6 g (4,96 moles) d'acide thioglycolique et 754,4 g (9,92 moles) de propanediol-1,2 en distillant au fur et à mesure l'eau formée.

L'eau résiduelle et une partie du propanediol-1,2 en excès sont ensuite distillés sous le vide d'une trompe à eau ( $E_b < 110^\circ\text{C}$ ).

On procède ensuite à la distillation proprement dite sous un vide d'environ 5,32 hPa en recueillant :

- la fraction 76-105°C (218,7 g) dont la composition pondérale déterminée par dosage de thiol et C.P.G. est la suivante :

ester (I)	:	73 g	] 108,6 g
ester (II)	:	35,6 g	
propanediol-1,2	:	110,1 g	

- la fraction 106-115°C (444,6 g de liquide incolore) contenant uniquement le mélange azéotrope des deux esters dans le rapport 2/1. Le dosage de thiol ( $I_2$  0,1N). L'analyse C.P.G. et le spectre RMN<sup>13</sup>C sont conformes.

-10-

Analyse élémentaire :  $C_{10}H_{20}O_6S_2$ 

(Fraction : 106-115°C/5,32 hPa)

5		CZ	HZ	OZ	SZ
	Calculé	39,98	6,71	31,96	21,35
	Trouvé	40,09	6,67	32,12	21,60

10 b) Avec un co-solvant

On chauffe 6 heures au reflux et sous atmosphère d'argon, une solution de 92 g (1 mole) d'acide thioglycolique, 113 cm<sup>3</sup> (1,5 moles) de propanediol-1,2 et 150 cm<sup>3</sup> de dichloro-1,2 éthane en recueillant l'eau  
15 formée à l'aide d'un appareil Dean-Stark.

On distille ensuite sous le vide de la trompe à eau et on recueille 69,4 g de liquide incolore de point d'ébullition 137-143°C sous 26,6 hPa.

Le spectre RMN<sup>13</sup>C correspond au mélange (I)/(II) : 2/1.

20

EXEMPLE 2 : Préparation du mélange azéotrope constitué de 2/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle (I) et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle par transesterification.

25 On chauffe 3 heures à 120 °C, sous atmosphère inerte, une solution de 60 g (0,5 mole) de thioglycolate d'éthyle et 76 g (0,5 mole) de propanediol-1,2 en distillant l'éthanol formé.

On purifie ensuite par distillation sous le vide d'une trompe à eau pour recueillir 31,5 g de liquide incolore de point d'ébullition  
30 140-143°C sous 27,9 hPa.

Le spectre RMN<sup>13</sup>C est conforme.

-11-

Analyse élémentaire :  $C_{10}H_{20}O_6S_2$ 

	CZ	HZ	OZ	SZ
Calculé	39,98	6,71	31,96	21,35
5 Trouvé	40,02	6,71	32,12	21,53

EXEMPLE 3 : Préparation du mélange des disulfures (III), (IV) et (V).

A une solution de 15 g (0,1 mole) du mélange azéotrope (I)/(II) obtenu selon l'exemple 1 ou 2 dans 100 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne, on ajoute goutte à goutte 5,1 cm<sup>3</sup> (0,05 mole) d'eau oxygénée à 30 % et agite à température ambiante.

La transformation est complète après 1 h de réaction (C.C.M. et dosage de thiol).

Après évaporation du solvant et séchage sous vide à 40°C, on obtient 14,1 g de liquide incolore à jaune très pâle.

Par RMN<sup>13</sup>C DMSO d<sub>6</sub>, C.P.G. capillaire DB1 et couplage GC/MS, on met en évidence la présence des 2 disulfures symétriques (III) et (IV) et du disulfure mixte (V).

Analyse élémentaire :  $C_{10}H_{18}O_6S_2$ 

	CZ	HZ	OZ	SZ
Calculé	40,25	6,08	32,17	21,49
25 Trouvé	40,15	6,12	32,20	21,43

EXEMPLES DE COMPOSITIONEXEMPLE A

On prépare selon l'invention, une composition réductrice de déformation permanente des cheveux en procédant de la manière suivante :

On prépare tout d'abord la solution (a) :

- 35 - Mélange azéotrope (I)/(II)..... 15 g
- Propylène glycol..... 7,8 g

-12-

On prépare ensuite la solution (b) :

- Tégobétaine HS vendue par la Société GOLDSCHMIDT..... 1,3 g
- Triéthanolamine..... 2,4 g
- Parfum qs
- 5 - Eau déminéralisée qsp..... 77,2 g

Après mélange de la solution (a) avec la solution (b), on obtient 100 g de composition réductrice ayant un pH de 7,0.

On applique cette composition réductrice sur des cheveux mouillés, 10 préalablement enroulés sur des bigoudis, et on laisse agir 20 minutes à température ambiante. On rince ensuite abondamment à l'eau et on applique alors la composition oxydante suivante :

- Eau oxygénée à 200 volumes..... 4,8 g
- Stabilisant..... 0,2 g
- 15 - Alcool oléique à 20 moles d'oxyde d'éthylène..... 1,5 g
- Acide citrique qs.....pH 3
- Eau déminéralisée qsp.....100 g

On laisse agir la composition oxydante pendant 10 minutes, rince 20 abondamment à l'eau puis on enlève les bigoudis.

Après séchage sous casque, on constate que les cheveux présentent de belles boucles avec un bon degré de frisure.

\* \*

\*

25

En utilisant le même mode opératoire que décrit ci-dessus, on a procédé à une déformation permanente des cheveux à l'aide des compositions réductrices et oxydantes des exemples B à E suivantes :

30 EXEMPLE B :

1) COMPOSITION REDUCTRICE

Solution (a) :

- Mélange azéotrope (I)/(II)..... 7,5 g
- Monothioglycolate de glycérol..... 8,3 g
- 35 - Glycérine..... 3,9 g

-13-

Solution (b) :

- Chlorure d'oléocétyl diméthylammonium..... 1,4 g
- Carbonate acide d'ammonium..... 3,5 g
- Parfum qs
- 5 - Eau déminéralisée qsp..... 80,3 g

On obtient 100 g de solution ayant un pH de 7,1.

2) COMPOSITION OXYDANTE

- Eau oxygénée à 200 volumes..... 4,8 g
- 10 - Stabilisants : sulfate d'hydroxy-8 quinoléine et phénacétine... 0,06 g
- Acide citrique qs..... pH 3
- Eau déminéralisée qsp..... 100 g

EXEMPLE C15 1) COMPOSITION REDUCTRICESolution (a) :

- Mélange azéotrope (I)/(II)..... 7,5 g
- Propylène glycol..... 7,8 g

Solution (b) :

- 20 - Chlorhydrate de cystéamine..... 5,6 g
- Tégobétaïne HS vendue par la Société GOLDSCHMIDT..... 1,3 g
- Triéthanolamine..... 2,1 g
- Parfum qs
- 25 - Eau déminéralisée qsp..... 84,7 g

On obtient 100 g de solution ayant un pH de 7,0.

2) COMPOSITION OXYDANTE

- 30 - Bromate de sodium..... 8 g
- Triéthanolamine qs..... pH 7,5
- Phosphate monosodique monohydraté..... 0,3 g
- Phosphate trisodique..... 0,5 g
- Eau déminéralisée qsp..... 100 g

-14-

EXEMPLE D1) COMPOSITION REDUCTRICESolution (a)

- Mélange azéotrope (I)/(II)..... 7,5 g  
5 - Propylène glycol..... 7,8 g

Solution (b)

- N-acétylcystéamine..... 5,9 g  
- Tégobétaïne HS vendue par la Société GOLDSCHMIDT..... 1,3 g  
10 - Triéthanolamine..... 1,7 g  
- Parfum qs  
- Eau déminéralisée qsp..... 84,7 g

On obtient 100 g de solution ayant un pH de 6,9.

15 2) COMPOSITION OXYDANTE

On utilise la même composition oxydante que celle décrite à l'exemple A.

EXEMPLE E20 1) COMPOSITION REDUCTRICESolution (a)

- Mélange azéotrope (I)/(II)..... 7,5 g  
- N-propionylcystéamine..... 5,9 g  
- Propylène glycol..... 7,8 g

25

Solution (b)

- Tégobétaïne HS vendue par la Société GOLDSCHMIDT..... 1,3 g  
- Triéthanolamine..... 1,7 g  
- Parfum qs  
30 - Eau déminéralisée qsp..... 78,8 g

On obtient 100 g de solution ayant un pH de 6,9.

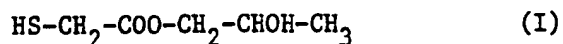
2) COMPOSITION OXYDANTE

35 On utilise la même composition oxydante que celle décrite à l'exemple B.

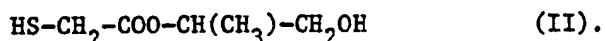


RE V E N D I C A T I O N S

1. Mélange azéotrope d'esters de propanediol-1,2 de l'acide thioglycolique caractérisé par le fait qu'il est constitué de 2/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle de formule :



5 et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle de formule :



2. Mélange azéotrope selon la revendication 1, caractérisé par le fait que son point d'ébullition sous vide d'environ 5,32 hPa est compris entre 106 et 115°C ou entre 137 et 143°C sous un vide d'environ 26,6 hPa.

10 3. Procédé de préparation du mélange azéotrope selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir l'acide thioglycolique avec du propanediol-1,2, sans catalyseur, en distillant l'eau formée au fur et à mesure de sa formation.

15 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'on fait réagir deux équivalents de propanediol-1,2 pour un équivalent d'acide thioglycolique.

5. Procédé selon les revendications 3 et 4, caractérisé par le fait que la température de réaction est comprise entre 100 et 150°C.

20 6. Composition cosmétique pour le premier temps d'une opération de déformation permanente des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un véhicule cosmétique approprié, en tant qu'agent réducteur, un mélange azéotrope d'esters de propanediol-1,2 de l'acide thioglycolique tel que revendiqué selon les revendications 1 et 2.

25 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le mélange azéotrope est présent à une concentration comprise entre 2 et 30% et de préférence entre 5 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 4 et 8 et de préférence entre 6 et 8.

35 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le pH est obtenu à l'aide d'un agent alcalin tel que l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, un carbonate ou bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un hydroxyde alcalin ou à l'aide d'un agent acidifiant tel que l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide

-16-

lactique, l'acide oxalique, l'acide borique, l'acide citrique ou l'acide phosphorique.

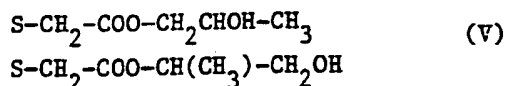
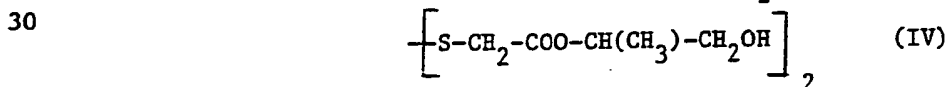
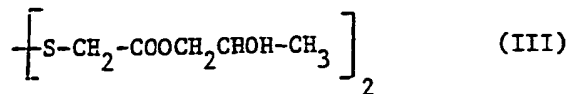
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un autre agent réducteur choisi parmi : l'acide thioglycolique, le monothioglycolate de glycérol ou de glycol, la cystéamine et ses dérivés acylés  $C_1-C_4$ , la cystéine, la N-acétylcystéine, les N-(mercapto-alkylamide) de sucres, l'acide  $\beta$ -mercaptopropionique, l'acide thiolactique, l'acide thiomalique, la pantéthéine, le thioglycérol, un sulfite ou un bisulfite d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, les N-(mercaptoalkyl) $\omega$ -hydroxyalkylamides et les N-mono ou N,N-dialkyl mercapto-4 butyramides.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins un polymère cationique, un agent adoucissant, un hydrolysate de protéine, une cire, un agent opacifiant, un parfum, un colorant, un agent tensioactif non-ionique, un alcool, un agent traitant ou encore un agent de pénétration.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins un disulfure, la composition étant du type auto-neutralisante.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le disulfure est l'acide dithioglycolique, le dithioglycérol, la N,N'-diacétylcystamine, la cystine, la panthétine, un disulfure de N-(mercaptoalkyl) $\omega$ -hydroxyalkylamide, un disulfure de N-mono ou N,N-dialkylmercapto 4-butyramide ou un disulfure d'amino-mercaptoalkylamide.

14. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le disulfure dérive du mélange azéotrope selon les revendications 1 et 2 et correspond aux trois composés (III), (IV) et (V) suivants :



15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que le disulfure est présent en une proportion

-17-

molaire par rapport au mélange azéotrope selon les revendications 1 et 12 allant de 0,5 à 2,5 et de préférence de 1 à 2.

16. Procédé de déformation permanente des cheveux consistant, dans une première étape, à réduire les liaisons disulfures de la kératine par  
5 application d'une composition réductrice, puis dans une seconde étape, à reformer lesdites liaisons par application d'une composition oxydante, caractérisée par le fait que l'étape de réduction est réalisée à l'aide d'une composition cosmétique réductrice telle que revendiquée selon l'une quelconque des revendications 6 à 11.

10 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on laisse agir la composition réductrice pendant un temps compris entre 5 et 60 minutes.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00728

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>5</sup> A 61 K 7/09 C 07 C 323/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>5</sup> A 61 K C 07 C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,1693111 (MET CHEMICALS INC.) 3 June 1971, see claims ---	1-5
A	EP,A,0237870 (WELLA AG) 23 September 1987, see page 2, line 38 - page 5, line 13; examples; claims ---	1,6-11
A	DE,A,2255800 (J. SAPHIR) 22 May 1974, see examples; claims ---	1,6-11
A	EP,A,0286774 (WELLA AG) 19 October 1988, see page 3, line 25 - page 4, line 52; examples; claims --- ./..	1,6-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1992 (12.11.92)

Date of mailing of the international search report

07 December 1992 (07.12.92)

Name and mailing address of the ISA/  
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/FR 92/00728

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0261387 (WELLA AG) 30 March 1988, see the whole document ---	1,6-11
A	FR,A,1455788 (L'OREAL) 21 October 1966, see page 2, column 1, line 1 - page 3, column 1, line 7; examples; claims ---	1,6,7,9 15
A	DE,B,1067566 (J. SAPHIR) 22 October 1959, see claims -----	1,16

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9200728

SA 63073

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 27/11/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 1693111	03-06-71	CH-A- 459988 FR-A- 1421911 GB-A- 1056193 NL-A- 6500854	26-07-65
EP-A- 0237870	23-09-87	DE-A- 3608151 AU-A- 7121987 WO-A- 8705500 US-A- 4859459	17-09-87 09-10-87 24-09-87 22-08-89
DE-A- 2255800	22-05-74	None	
EP-A- 0286774	19-10-88	DE-A- 3707415 AU-A- 1270188	15-09-88 08-09-88
EP-A- 0261387	30-03-88	DE-A- 3631991 AU-B- 601219 AU-A- 7873287 WO-A- 8801860	31-03-88 06-09-90 07-04-88 24-03-88
FR-A- 1455788		BE-A- 667270 CH-A- 455153 CH-A- 462387 DE-A- 1492074 DE-A- 1492079 FR-E- 93801 GB-A- 1119845 NL-A- 6510071	24-01-66   01-04-71 01-04-71 23-05-69  04-02-66
DE-B- 1067566		None	

EPO FORM P0179

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

PCT/FR 92/00728

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB  
Int.C1.5 A 61 K 7/09 C 07 C 323/52

Documentation minimale consultée<sup>8</sup>

Système de classification	Symboles de classification	
Int.C1.5	A 61 K	C 07 C

### III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS<sup>10</sup>

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>10</sup>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
A	DE,A,1693111 (MET CHEMICALS INC.) 3 juin 1971, voir revendications ---	1-5
A	EP,A,0237870 (WELLA AG) 23 septembre 1987, voir page 2, ligne 38 - page 5, ligne 13; exemples; revendications ---	1,6-11
A	DE,A,2255800 (J. SAPHIR) 22 mai 1974, voir exemples; revendications ---	1,6-11
A	EP,A,0286774 (WELLA AG) 19 octobre 1988, voir page 3, ligne 25 - page 4, ligne 52; exemples; revendications --- -/-	1,6-15

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- T** document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- X** document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive
- Y** document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- A** document qui fait partie de la même famille de brevets

## Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12-11-1992

**Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale**

07. 12. 92

Administration chargée de la recherche internationale

**OFFICE EUROPEEN DES BREVETS**

**Signature du fonctionnaire autorisé**

Mme Damar FRANK

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>		(SUIVE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie °	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	EP,A,0261387 (WELLA AG) 30 mars 1988, voir le document complète ---	1,6-11
A	FR,A,1455788 (L'OREAL) 21 octobre 1966, voir page 2, colonne 1, ligne 1 - page 3, colonne 1, ligne 7; exemples; revendications ---	1,6,7,9 ,15
A	DE,B,1067566 (J. SAPHIR) 22 octobre 1959, voir revendications -----	1,16



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200728  
SA 63073

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27/11/92  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A- 1693111	03-06-71	CH-A- 459988 FR-A- 1421911 GB-A- 1056193 NL-A- 6500854	26-07-65
EP-A- 0237870	23-09-87	DE-A- 3608151 AU-A- 7121987 WO-A- 8705500 US-A- 4859459	17-09-87 09-10-87 24-09-87 22-08-89
DE-A- 2255800	22-05-74	Aucun	
EP-A- 0286774	19-10-88	DE-A- 3707415 AU-A- 1270188	15-09-88 08-09-88
EP-A- 0261387	30-03-88	DE-A- 3631991 AU-B- 601219 AU-A- 7873287 WO-A- 8801860	31-03-88 06-09-90 07-04-88 24-03-88
FR-A- 1455788		BE-A- 667270 CH-A- 455153 CH-A- 462387 DE-A- 1492074 DE-A- 1492079 FR-E- 93801 GB-A- 1119845 NL-A- 6510071	24-01-66   01-04-71 01-04-71 23-05-69 04-02-66
DE-B- 1067566		Aucun	

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)